

(19)



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Offic uropéen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 047 929
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81106940.0

(22) Anmeldetag: 04.09.81

(51) Int. Cl.³: **D 01 F 2/00**
C 08 L 1/02, C 08 J 5/18

(30) Priorität: 13.09.80 DE 3034685

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.03.82 Patentblatt 82/12

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Akzo GmbH
Postfach 10 01 49 Kasinostrasse 19-23
D-5600 Wuppertal-1(DE)

(72) Erfinder: Brandner, Alexander, Dr. Dipl.-Chem.
Dr. Jordanstrasse 12a
D-8765 Erlenbach/Main(DE)

(72) Erfinder: Zengel, Hans-Georg, Dr. Dipl.-Ing.
Nordring 6
D-8751 Kleinwallstadt(DE)

(54) Cellulose-Form-und-Spinnmasse mit geringen Anteilen an niedermolekularen Abbauprodukten sowie Verfahren zur Herstellung und Verwendung zu Formkörpern.

(57) Spinnmasse aus 4,99 - 25 Gew.-% Cellulose, 95 - 50 Gew.-% eines tertiären Aminoxids, bis 25 Gew.-% Nichtlösungsmittel und bis 10 Gew.-% anderen Polymeren, als Zusatzstoff Verbindungen mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen und zwei konjugierten Doppelbindungen und zwei Hydroxyl- und/oder Aminogruppen mit unsubstituiertem Wasserstoffatom besitzen und/oder Glycerinaldehyd enthält.

EP 0 047 929 A2

Cellulose- Form- und Spinnmasse mit geringen
Anteilen an niedermolekularen Abbauprodukten

A k z o GmbH

Wuppertal

° ° °

Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Lösungen, die als Form- bzw. Spinnmassen eingesetzt werden, sind mit dem Nachteil behaftet, daß beim Löseprozeß die Cellulose einen beträchtlichen Abbau der Polymerkette erleidet. Die Folge davon ist, daß die Lösungen sich in unerwünschter Weise verfärben. Das führt wiederum zur Verfärbung der aus den Lösungen hergestellten Formkörper, wie Fäden oder Membranen.

Die nach der Fällung der Cellulose anfallende und zu verwerfende, verfärbte Lösung belastet in beachtenswertem Umfange die Umwelt, so daß - bei dem heutigen ständig wachsenden Umweltschutzbewußtsein - eine Aufbereitung bzw. Reinigung der durch cellulosische Abbauprodukte verunreinigten Abwässer durch aufwendige und damit kostspielige Verfahren auf die Dauer nicht zu umgehen ist.

Der Abbau der Polymerkette der Cellulose ist aber auch unerwünscht, weil er die technologischen Eigenschaften der aus

den Cellulose-Lösungen hergestellten Formkörper beeinträchtigt, und zwar die Festigkeiten sowohl bei Membranen und Hohlfäden als auch bei Fäden verringert.

Man ist daher darum bemüht gewesen, zum einen die Löse- und Verarbeitungstemperatur möglichst niedrig und zum anderen die Lösedauer und die Dauer der Verarbeitung der Lösungen zu Formkörpern möglichst kurz zu halten, weil der Polymerabbau mit steigender Löse- und Verarbeitungstemperatur sowie steigender Löse- und Verarbeitungsdauer zunimmt.

Aber selbst bei verhältnismäßig niedriger Löse- und Verarbeitungstemperatur und selbst wenn man die Löse- und Verarbeitungsdauer (beispielsweise durch Verwendung eines Doppelschneckenextruders) kurz hält, ist der Polymerabbau noch unverträglich hoch.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die darauf abzielten, den Polymerabbau beim Löse- und Verarbeitungsprozeß der Cellulose zumindest in engen Grenzen zu halten.

Allen diesen Versuchen ist aber bisher der Erfolg versagt geblieben.

Erst mit der vorliegenden Erfindung ist es gelungen, den Polymerabbau so stark zu begrenzen, daß die Lösungen nur noch geringfügig verfärbt sind und die aus den Lösungen hergestellten Formkörper beträchtlich verbesserte technologische Eigenschaften, insbesondere Festigkeiten, aufweisen.

Die bei den bisher bekannten Verfahren aufgetretenen Probleme werden dadurch überwunden.

Als Lösungsmittel für Cellulose haben sich neben den klassi-

schen wie Xanthogenat und Cuoxam besonders tertiäre Amin-oxide bewährt und es sind in jüngster Zeit eine Reihe von Verfahren zur Herstellung derartiger Lösungen als Form- und Spinnmassen sowie zur Herstellung von Formkörpern aus diesen Lösungen entwickelt worden, die auf der Basis von tertiären Aminoxiden als Lösungsmittel arbeiten (DE-OS 28 30 683, DE-OS 28 30 684 und DE-OS 28 30 685). Die vorliegende Erfindung baut auf diesen Verfahren auf, indem sie als Lösungsmittel für Cellulose auch tertiäre Aminoxide einsetzt.

Aufgabe der Erfindung war es, Cellulose-Lösungen als Form- bzw. Spinnmassen mit nur geringen Anteilen an niedermolekularen Abbauprodukten durch Lösen von Cellulose in einem tertiären Aminoxid, insbesondere N-Methyl-morpholin-N-oxid zur Verfügung zu stellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Form- bzw. Spinnmasse als Zusatzstoff einzeln oder im Gemisch organische Verbindungen, die wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom besitzen und/oder Glycerinaldehyd enthält.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch den Zusatz der organischen Verbindung der Abbau der Polymerkette der Cellulose erheblich vermindert wird, so daß nur noch schwach gefärbte Form- bzw. Spinnmassen und aus diesen durch Fällung in Wasser Formkörper erhalten werden, die sich durch verbesserte Festigkeiten auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Form- und Spinnmassen können bis zu 10 Gew.-% andere Polymere enthalten, die sich in tertiären

Aminoxiden lösen wie beispielsweise Cellulosederivate, Chitosen, Polyamid, Polyacrylate, Polyvinylalkohol, etc.

Die Verwendung von Redukton-Zusätzen, wie L/+)Ascorbinsäure, Trioseredukton und Reduktinsäure zur Herabsetzung der Autoxydationsneigung von Soja- oder Baumwollsaamenöl ist bereits bekannt /Nippon Nogei Kagaku Kaishi 45 (1971) Seite 489, Chemical Abstracts Vol. 77, 3944 m (1972). Diese Öle weisen einen hohen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere an Linolsäure, auf. Die in diesen Fettsäuren enthaltenen Kohlenstoff-Doppelbindungen werden bei Raumtemperatur allmählich von Luftsauerstoff angegriffen. Als Folge davon tritt eine Verfärbung der Öle ein. Durch den Zusatz von Reduktonen wird erreicht, daß der Luftsauerstoffangriff verlangsamt wird und dadurch die Öle länger haltbar bleiben.

Ebenfalls bekannt ist, Sonnenblumenöl und Linolsäuremethylester zur Verminderung der Autoxydationsneigung bzw. zur Erhöhung der Haltbarkeit Ascorbinsäure und Citronensäure zuzusetzen. Aus der US-PS 3 649 585 ist weiter ein Verfahren bekannt, bei dem zur Erhöhung der Hitzestabilität einem mit Äthylendiamin-bis-stearamid modifizierten ABS-Polymeren Gallussäure zugesetzt wird.

Schließlich ist aus einer japanischen Patentschrift bekannt, daß durch Zusatz von Ascorbinsäure zur Sauerstoffbleiche von Zellstoff Celluloseprodukte mit deutlich höheren Polymerisationsgraden (DP) erhalten werden, als das der Fall ist, wenn ohne Ascorbinsäurezusatz gebleicht wird (Japan. Kokai 7638 508).

Zwischen der Erfindung und dem bekannten Verfahren besteht der Unterschied, daß im einen Fall die Cellulose gelöst ist

(das bedeutet, daß die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zerstört sind) und daß im anderen Falle die Cellulose ungelöst bleibt (das bedeutet, daß die für die Cellulose typische Struktur mit ihren Wasserstoffbindungen zwischen den Polymermolekülen weitgehend erhalten bleibt).

Außerdem ist vorgeschlagen worden, den Polymerabbau der Cellulose beim Löse- und Verarbeitungsprozeß durch Zusatz von Citronensäure und/oder Glukose zu vermindern.

Die dadurch erzielten Verbesserungen bleiben aber deutlich hinter den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Ergebnissen zurück.

Als tertiäre Aminoxide kommen alle diejenigen in Betracht, die Cellulose zu lösen vermögen und die gegenüber Wasser stabil sind. Beispiele hierfür sind Dimethyläthanolamin-oxid, Triäthylaminoxid, bestimmte monocyclische N-Methylamin-N-oxide, wie N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylpiperidin-N-oxid, N-Methylhomopiperidin-N-oxid, N-Methylpyrrolidin-N-oxid, sowie andere cyclische Aminoxide, bei denen die Aminoxidgruppe außerhalb des Ringes liegt, wie Di-N-methylcyclohexylamin-N-oxid und Dimethylhexylamin-N-oxid.

Als besonders geeignet hat sich N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) erwiesen.

Gegebenenfalls enthält die Form- bzw. Spinnmasse bis zu 25 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels, vorzugsweise 10 - 25 Gew.-%, wobei als Nichtlösungsmittel Wasser, niedrige ein- und mehrwertige Alkohole, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, höhersiedende Amine, insbesondere das zum tertiären Aminoxid korrespondierende Amin in Frage kommen.

Die Zusatzstoffe gemäß der Erfindung sind neben Glycerinaldehyd organische Verbindungen, die aus wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom aufgebaut sind.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an die Kohlenstoffatome 1 und 4 gebunden sind.

Bei der erstgenannten Ausführungsform sind vorzugsweise die benachbarten Kohlenstoffatome, die die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen tragen, durch eine Doppelbindung verbunden.

Hervorragend geeignete Zusatzstoffe sind solche Endiol-Verbindungen, die in α -Stellung durch eine Carbonyl-Doppelbindung stabilisiert sind, die sogenannten Reduktone.

Beispiele für derartige Verbindungen sind L.(+)Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Trioseredukton und Reduktinsäure.

Verbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die vier Kohlenstoffatome und die beiden konjugierten Doppelbindungen Teile eines aromatischen Ringsystems sind, sind ebenfalls als Zusatzstoffe hervorragend geeignet, insbesondere dann, wenn das aromatische Ringsystem ein Benzolkern ist. Solche wirksamen Zusatzstoffe sind Brenzkatechin, Pyrogallol, Gallussäure, Gallussäuremethylester, -äthylester, -propyl-

ester, -isopropylester ist.

Andere hervorragend wirksame Zusatzstoffe sind:

Hydrochinon, 4 (Methylamino)phenolsulfat, N-Cyclohexyl-N' (2-cyanoäthyl)-1,4 Phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-1,4 Phenylendiamin.

Bei den wirksamsten Zusatzstoffen wie beispielsweise Gallussäurepropylester reicht bereits ein Zusatz von 0,01 Gew.-% bezogen auf die Lösungsmittelmenge. Von den erfindungsgemäß beanspruchten Zusatzstoffen müssen jedoch nicht mehr als 0,5 Gew.-% zugesetzt werden, um die volle Wirksamkeit gegen einen Polymerabbau zu erreichen. Die bereits verwendeten Stoffe zur Verhinderung des Polymerabbaues wie Citronensäure und Glucose müssen zu wenigstens 1,5 Gew.-% zugemischt werden, um eine, verglichen mit den erfindungsgemäßen Zusatzstoffen, deutlich geringere Wirksamkeit zu erzielen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Form- bzw. Spinnmasse, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Cellulose und gegebenenfalls das andere Polymere in einem tertiären Aminoxid, das einen Zusatz der organischen Verbindung und gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels enthält, bei Temperaturen zwischen 70 und 190°C bis zur Auflösung der Cellulose gerührt wird.

Bei höheren Konzentrationen der Form- bzw. Spinnmassen an Cellulose ist zweckmäßig, auch bei hohen Temperaturen zu arbeiten, was aber erst durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Zusatzstoffe möglich wurde. Auch in den Fällen, bei denen andere Polymere beigemischt wurden, wird zweck-

mäßig bei hohen Temperaturen also ca. 150 bis 180°C gearbeitet.

Vor allem dann, wenn die Konzentration der Form- und Spinnmasse an Cellulose nur gering ist und ca. 5 - 8 Gew.-% beträgt, ist es sinnvoll bei Temperaturen zwischen 70 und 100°C zu arbeiten. Um aber die Verweilzeit möglichst gering zu halten und eine hohe Produktionsleistung zu erhalten, wird vor allem dann, wenn die Form- bzw. Spinnmasse nur Cellulose und keine synthetischen Polymeren enthält, das Verfahren bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C durchgeführt. Die optimale Temperatur liegt dabei zwischen 115°C und 130°C.

Da der Zusatzstoff auch nach mehrmaligem Gebrauch noch in vollem Umfange wirksam ist und bei der Abtrennung des Fällmittels aus dem verbrauchten Fällbad im tertiären Aminoxid gelöst bleibt, ist es eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß das Gemisch aus tertiärem Aminoxid, Nichtlösungsmittel und Zusatzstoff aus dem Fällbad der Formgebung zurückgewonnen wurde.

Das Nichtlösungsmittel der Form- bzw. Spinnmasse und das Fällmittel zur Formgebung sind im allgemeinen identisch. Bevorzugt wird dazu Wasser eingesetzt. Die Abtrennung des überschüssigen Fällmittels erfolgte bisher ohne Beeinträchtigung der Wiederverwendbarkeit durch Verdampfen in einem Dünnschichtverdampfer.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der Form- bzw. Spinnmasse zur Herstellung von Formkörpern, wie Fäden, Folien oder Membranen in Form von Hohlfäden, Schlauch- oder Flachfolien. Zur Herstellung solcher Formkörper wird die Form- bzw. Spinnmasse in bekannter Weise durch geeignete

Düsen in ein Fällbad extrudiert. Als Fällbad kommen solche Flüssigkeiten und Lösungen in Betracht, die mit dem tertiären Aminoxid mischbar sind. Hier sind Wasser, niedere ein- und mehrwertige Alkohole, Ketone, Amine und insbesondere wäßrige Lösungen zu nennen. Die genannten Stoffe können für sich oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Zur Beeinflussung der Koagulation enthält das Fällbad in bevorzugter Weise bis zu 40 Gew.-% tertiäres Aminoxid.

Die folgenden Versuche erläutern die Erfindung:

1. Standartisierter Löse- und Fällprozeß

2 g (10 %) Cellulose (Type B 800), 0,6 g (3 %) Zusatzstoff und 17,4 g (87 %) N-Methyl-Morpholinoxid (=NMMO) mit einem Wassergehalt von etwa 13,5 Gew.-%, bezogen auf die Aminoxidmenge, werden sorgfältig vermischt und in einem Glasrohr (Innendurchmesser 22 mm, Länge 170 mm), das mit einem Mantel umgeben ist, durch den auf 150°C gehaltenes Silikonöl strömt, 20 Minuten erhitzt. Während der Dauer der Erhitzung wird mit einem eng in das Rohr eingepaßten Schneckenrührer gerührt.

Anschließend wird die Cellulose in Wasser ausgefällt, mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer (Waring Blender) zerkleinert, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Die gesamte wäßrige Phase wird auf unter 300 ml gehalten und für die spektralfotometrische Untersuchung mit Wasser auf 300 ml aufgefüllt.

Die ausgefällte Cellulose wird weiter mit reichlich Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen und schließlich 24 Stunden bei 60°C im Vakuum-Trockenschrank getrocknet.

2. Polymerisationsgrad der gefällten Cellulose

Der Polymerisationsgrad (DP) der Cellulose wird viskosimetrisch an Cellulose-Lösungen in Cuen bei 25 °C nach der in der Zeitschrift Papier 10 (1956) Seite 135 beschriebenen Methode bestimmt.

Die Bestimmung der Lösungsviskosität (LV) sowie die Errechnung des DP daraus wird folgendermaßen vorgenommen:

DP-Bestimmung an Cellulose

Der Polymerisationsgrad (DP) wird aus der Lösungsviskosität (LV) von Celluloselösungen in Cuen errechnet. Zufriedenstellende Ergebnisse für den DP wurden bei Verwendung eines Ubbelohde-Viskosimeters mit einem Kapillarendurchmesser von 0,87 mm nur im LV-Bereich zwischen 1,5 und 2,5 erhalten. Der DP-Berechnung liegen folgende 2 Beziehungen zugrunde:

$$\left[\eta \right] = \frac{\eta_{\text{red.}}}{1 + k \cdot \eta_{\text{spez.}}} \quad \left[\eta \right] = 0,82 \times 10^{-3} P_w^{0,9}$$

$k = 0,29$

Man erhält hierbei den DP als Gewichtsmittel (P_w).

Die nach der Fällung der Cellulose erreichbaren DP-Werte sind in Tabelle I für eine Reihe von Zusatzstoffen zusammengestellt (Standardbedingung).

Es wird weiter der Einfluß der Zusatzstoffe auf den Celluloseabbau bei verschiedenen Konzentrationen verfolgt. In Tabelle IIA und IIB sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Bei Gallussäurepropylester und Gallussäure werden zusätzlich

Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Polymerabbaues sowie der Gewichtsverlust der Cellulose beim Löse- und Fällprozeß ermittelt.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen III, IV und V zusammengefaßt.

3. Farbe des NMMO-haltigen Wasserextraktes

Der weitaus größte Teil der niedermolekularen, gefärbten Abbauprodukte der Cellulose geht während des Fällprozesses in die Wasserphase über und wird spektralfotometrisch erfaßt. Diese Untersuchung macht zwar keine direkten Aussagen über den Zustand des gefällten Polymeren, die Farbe des Extraktes korreliert jedoch in den meisten Fällen mit der des gefällten Polymeren.

Extinktionsmessung der Wasserextrakte.

Die spektralfotometrischen Messungen beziehen sich auf die oben erwähnte wäßrige Extraktmenge von 300 ml. Gemessen wird in Glasküvetten mit 10 mm Schichtdicke im Wellenlängenbereich von 300 bis 750 nm. Die Extinktion der Proben wird gegen Wasser gemessen.

Zur Berechnung des Extinktionsquotienten, der der Quotient aus der Extinktion der Probe mit Zusatzstoff und einer gleichbehandelten Probe ohne Zusatzstoff ist, werden die Extinktionswerte bei $\lambda = 550$ nm herangezogen.

Dunklere Extrakte als die der Vergleichsproben führen zu Zahlenwerten > 1 , hellere und somit bessere zu solchen < 1 . Die Ergebnisse sind aus der letzten Spalte der Tabelle I und IIA zu ersehen.

4. Polymerverlust bei der gefällten Cellulose

Während des Löseprozesses wird die eingesetzte Cellulose oxydativ abgebaut.

Der dabei auftretende Polymerverlust bei der gefällten Cellulose ist bei längerer Lösezeit und/oder höherer Löse-temperatur teilweise beträchtlich, wie aus den Tabellen IV und V ersichtlich ist.

5. Versuche mit dem Extruder

Mit diesen Versuchen sollte geprüft werden, ob die in Laborversuchen erhaltenen Ergebnisse auch am Extruder erreichbar sind.

Es werden mit einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungszone Cellulosemembranen unter Verwendung von Lösungen mit und ohne Zusatzstoff hergestellt.

Die Verarbeitungsbedingungen sind in Tabelle VIA zusammengestellt.

In Tabelle VIB sind die Ergebnisse aufgeführt.

Wegen des nur noch geringen Abbaues der Cellulose bei den Versuchen mit Zusatzstoffen ist die Form- bzw. Spinnmasse höherviskos als eine solche ohne Zusatzstoff bei gleicher Cellulosekonzentration. Die Cellulosekonzentration der Spinn-

lösung muß daher gegenüber der nicht mit Zusatzstoffen versehenen erniedrigt werden, um übliche Form- bzw. Spinnbedingungen zu erreichen.

6. Herstellung von Dialysemembranen

Ein Gemisch aus 7 bis 25 Gew.-% Cellulose und 75 bis 93 Gew.-% NMMO, jeweils bezogen auf das Gewicht der Spinnlösung, wird in einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungszone in maximal 4 Min. bei einer Temperatur von 150°C in Lösung gebracht und durch eine Breitschlitzdüse, Ringschlitzdüse oder Hohlfadendüse extrahiert, gewaschen und nach Zusatz von Weichmacher unter Schrumpfbehinderung bei Temperaturen zwischen 50 und 110°C getrocknet und aufgewickelt.

Diskussion der Ergebnisse:

Aus den Versuchsergebnissen läßt sich folgendes ablesen:

Unter den Standardbedingungen erleidet die Cellulose (Type B 800) ohne Zusatzstoff einen Polymerabbau von DP = 795 auf DP = 185, also um 77 % des Ausgangswertes. Mit guten Zusatzstoffen beträgt dagegen der DP-Abfall maximal nur 5 Gew.-%.

Die günstigsten Zusatzstoffkonzentrationen liegen bei Gallussäure, Pyrogallol und L(+)-Ascorbinsäure bei 0,5 Gew.-% und bei Gallussäurepropylester sogar nur bei 0,01 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Lösungsmittelmenge.

Bei Verwendung von Gallussäure als Zusatzstoff in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% kann das Cellulose-Lösungsmittelgemisch /NMMO, Wasser, Gallussäure) mehrfach zum Lösen von

Cellulose verwendet werden. Selbst nach fünfmaligem Einsatz des Lösungsmittelgemisches wird die Cellulose nicht stärker abgebaut als beim ersten Einsatz, was bedeutet, daß der Zusatzstoff praktisch nicht verbraucht wird.

Die mehrfache Verwendungsmöglichkeit des Lösungsmittelgemisches stellt einen großen Vorteil dar.

Selbst bei hohen Lösetemperaturen wird die Cellulose bei den Proben mit Zusatzstoffen nur geringfügig abgebaut (vgl. Tabelle III und IV).

Die Cellulose wird, wenn sie bei hoher Temperatur längere Zeit, d.h. 40 oder 60 Min., gelöst wird, normalerweise stark abgebaut und weist nur noch einen entsprechend niedrigen DP (< 20 % des Ausgangs-DP) auf.

Bei Verwendung von Lösungen mit Zusatzstoffen ist im Gegensatz dazu weder ein Zeit- noch ein temperaturabhängiger DP-Verlust zu beobachten. Auch die Polymerverluste sind stets um mindestens 70 % niedriger als bei Proben ohne Zusatzstoff (vgl. Tabellen IVA bis D und V).

Gallussäurepropylester verhindert nicht nur den Polymerabbau fast vollständig, sondern ist auch noch in sehr geringen Konzentrationen wirksam.

Zu diesen Vorzügen kommt noch, daß die Farbe der Lösung und des Extraktes sehr hell ist.

Die im Labor gefundenen Ergebnisse lassen sich am Extruder bestätigen. Eine gewisse Schwierigkeit stellt allerdings die sehr hohe Viskosität der Cellulose-Lösungen mit Zusatzstoffen dar. 20%ige Lösungen, die normalerweise noch gut zu Membranen

zu vergießen sind, können mit Zusatzstoffen nur bei höheren Temperaturen verarbeitet werden, was aber wegen des erfindungsgemäßen Zusatzstoffes ohne Schwierigkeiten möglich wurde.

Bei Spinnversuchen für hochfeste Fäden unter Verwendung von Form- bzw. Spinnmassen mit Gallussäure als Zusatzstoff beträgt der DP der Fäden trotz der um 40°C höheren Verarbeitungstemperatur und der verzehnfachten Verweilzeit noch 650.

Gemahlener Buchensulfitzellstoff (Type B 800) mit einem Ausgangs-DP von 795 wird unter Standardbedingungen normalerweise auf einen DP von 185 abgebaut und ist deshalb für die Herstellung von hochwertigen Fäden, Folien oder Membranen bisher als ungeeignet angesehen worden.

Bei Verwendung einer Lösung mit Gallussäurepropylester als Zusatzstoff wird dagegen der Abbau auf einen DP von 787 reduziert, so daß nunmehr sogar die Herstellung von hochfesten Fäden aus minderwertiger Zellstofftype möglich wurde.

Gemahlener Fichtensulfitzellstoff (Type FDY 600) weist einen Ausgangs-DP von 1535 auf.

Unter Standardbedingungen wird dieser normalerweise auf einen DP von 237 reduziert, bei Verwendung einer Lösung mit Gallussäure als Zusatzstoff wird dagegen der DP nur auf 1244 herabgesetzt.

Tabelle I:

Zusatzstoff	Konzentration bei LV-Messung	$\left[\frac{g}{l}\right]$	Lösungsviskosität LV	Grenzviskosität $\left[\frac{g}{l}\right]$	Polymerisationsgrad P_w	Extinktionsquotient bei $\lambda = 550 \text{ nm}$
Gallussäurepropylester	1,67		1,657	0,331	786,6	0,26
Gallussäure	1,67		1,611	0,391	742,5	0,74
Pyrogallol	1,67		1,533	0,301	703,6	1,42
L(+)-Ascorbinsäure	5,0		3,399	0,233	662,1	5,44
DL Glycerinaldehyd	5,0		3,042	0,257	592,3	13,0
N-Cyclohexyl-N'-isopropyl-1,4-phenylen-diamin	2,5		1,754	0,248	569,3	1,24
1,4-Phenylendiamin	5,0		2,857	0,241	553,7	0,33
N-Cyclohexyl-N'-phenyl-1,4-Phenylendiamin	5,0		2,752	0,232	530,5	0,43
Hydrochinon	5,0		2,671	0,225	512,3	2,35
4-Methylamino-phenol-sulfat	5,0		2,611	0,220	493,4	0,95
Vergleich ohne Zusatz	5,0		1,517	0,09	185,0	1,00
Vergleich mit Citronensäure	5,0		2,402	0,199	447,8	0,34

Tabelle IIA:

Wirksamkeit einiger Zusatzstoffe bei verschiedenen Konzentrationen (Standardbedingungen)

Zusatzstoffmenge	Konzentration Lösungs- b. LV-Messung g/l	viskosität P ₄	Grenzvis- kosität P ₄	Polymerisa- tionsgrad P ₄	Extinktions- quotient bei 550 nm
3,0 Gallussäure	1,67	1,611	0,311	742,5	0,74
1,0 Gallussäure	1,67	1,532	0,277	643,8	0,73
0,5 Gallussäure	1,67	1,546	0,283	660,1	0,84
0,2 Gallussäure	5,0	1,936	0,147	319,5	0,78
0,1 Gallussäure	5,0	1,539	0,0932	192,3	1,83
3,0 Pyrogallol	1,67	1,588	0,301	708,6	1,42
1,0 Pyrogallol	1,67	1,498	0,261	606,1	1,11
0,5 Pyrogallol	1,67	1,56	0,289	676,5	1,09
3,0 L(+)Ascorbinsäure	5,0	3,399	0,283	662,1	5,44
1,0 L(+)Ascorbinsäure	5,0	3,074	0,259	598,7	1,87
0,5 L(+)Ascorbinsäure	5,0	2,629	0,221	502,7	1,17
3 Gallussäurepropyl- ester	1,67	1,657	0,331	786,6	0,78
1 "	1,67	1,565	0,291	682,1	0,23
0,5 "	1,67	1,624	0,317	749,5	0,30
0,3 "	1,67	1,618	0,314	742,7	0,44
0,2 "	1,67	1,611	0,311	734,8	0,47
0,1 "	1,67	1,601	0,307	723,4	0,34
0,05 "	1,67	1,621	0,316	746,1	0,34
0,03 "	1,67	1,603	0,3079	725,7	0,45
0,01 "	1,67	1,607	0,3097	730,2	0,53

Tabelle IIB:

Mehrmaliges Verwenden von NMMO mit 0,5 Gew.-% Gallus-
säure als Zusatzstoff.

Lösetemperatur °C	Lösezeit in Min.	Konzen- tration $\left[\frac{g}{l}\right]$	Lösungs- viskosität	$[\eta]$	P _w
150	20	5	2,808	0,237	543,0
150	20	5	2,955	0,250	574,4
150	20	5	2,820	0,238	545,8
150	20	5	3,144	0,264	612,6
150	20	5	2,799	0,236	540,9
170	60	5	2,108	0,168	369,4

Tabelle III:

Temperaturabhängigkeit des Polymerabbaues mit 0,5 Gew.-%
und ohne Gallussäure bei 20 Min. Versuchsdauer.

Heizbad- tempera- tur °C	Zusatz- stoff	Konz. [$\frac{g}{l}$]	Lösungs- viskosi- tät	[η]	P _w	Polymer- verlust in %
150	-	5	1,567	0,097	201,9	14,6
150	+	5	3,754	0,306	721,1	3,6
160	-	5	1,459	0,081	164,6	7,6
160	+	5	3,358	0,280	653,1	4,2
170	-	5	1,495	0,087	177,0	10,7
170	+	5	3,283	0,275	639,2	3,6
180	-	5	1,379	0,068	136,1	9,6
180	+	5	3,198	0,269	623,0	3,6

Tabelle IVA:

Zeitabhängigkeit des Polymerabbaues mit 0,5 Gew.-%
und ohne Gallussäure bei 180°C Heiztemperatur.

Versuchs- dauer in Min.	Zusatz- stoff	Konz. [$\frac{g}{l}$]	Lösungs- viskosi- tät	[η]	P _w	Polymer- verlust in %
20	-	5	1,379	0,068	136,1	9,6
20	+	5	3,198	0,269	623,0	3,4
40	-	5	1,528	0,042	188,6	29,5
40	+	5	3,512	0,291	681,3	11,2
60	-	8	1,651	0,069	136,6	etwa 35
60	+	3,33	1,867	0,208	468,7	etwa 10

Tabelle IVB:

wie IVA, aber bei 170°C Heizbadtemperatur

Versuchs- dauer in Min.	Zusatz- stoff	Konz. [g l]	Lösungs- viskosi- tät	[η]	P _w	Polymer- verlust in %
20	-	5	1,495	0,087	177,0	10,7
20	+	5	3,283	0,275	639,2	3,6
40	-	5	1,383	0,069	137,6	17,9
40	+	5	3,133	0,264	610,4	11,2
60	-	10	1,958	0,075	151,0	
60	+	3,33	2,034	0,239	546,6	

Tabelle IVC:

wie IVA, aber bei 160°C Heizbadtemperatur

20	-	5	1,459	0,081	164,6	7,6
20	+	5	3,358	0,280	653,1	-4,2
40	-	5	1,499	0,087	178,6	15,7
40	+	5	2,95	0,249	573,4	3,6
60	-	10	1,867	0,069	153,2	
60	+	1,67	1,470	0,248	571,0	

Tabelle IVD:

wie IVA, aber bei 150°C Heizbadtemperatur

20	-	5	1,567	0,097	201,9	14,6
20	+	5	3,754	0,306	729,1	3,6
40	-	5	1,476	0,084	170,6	9,1
40	+	5	3,279	0,274	638,4	0,8
60	-	5	1,453	0,080	162,5	
60	+	3,33	2,14	0,257	596,1	

Tabelle V:

Zeitabhängigkeit des Polymerabbaues mit 0,5 Gew.-%
und ohne Gallussäure bei 180°C Heizbadtemperatur.

Versuchs- dauer in Min.	Zusatz- stoff	Konz. $\left[\frac{g}{l}\right]$	Lösungs- viskosi- tät	$\left[\eta\right]$	P_w	Polymer- verlust in %
20	+	2	1,816	0,330	783,4	5,8
20	-	5	1,529	0,092	188,9	15,2
40	+	2	1,773	0,316	746,1	5,8
40	-	5	1,496	0,087	177,5	35,5
60	+	2	1,803	0,326	772,2	12,9
60	-	5	1,463	0,082	166,0	32,8

Tabelle VIA:

Versuch	Cellulosekonzentration der Lösung in Gew.-%	Zusatz- stoff	Extruder- drehzahl (Min.)	Extruder- temperatur	Spinnpumpe Fördermenge ml/Min.	Druck hinter Spinn- pumpe (µm)	Abzugs- schlitz geschw. (m/Min.)
52 A/B	20 & Type B 800	3 & As- corbin- säure	150	100/120	15,8-31,6	100	Lösung zu viskos. bei Extrudertemp. nicht verspinnbar
52 C	10 & Type B 800	1,5% "	250	120	31,6	< 10	2,2
53	15 & Type B 800	1,5% "	290	100	31,6	12	2,2

Tabelle VIB:

Versuch	Dicke & ATRO µm naß	Bruch- last längs naß CN/tex	Bruch- dehnung längs naß %	Lösungsvis- kosität in Cuen C in g/l LV	Grenzviskosität [η]	Polymerisations- grad P _w	
52 A				5	2,958	0,25	575,6
52 B				2,5	1,778	0,254	585,1
52 C	80	23	ca. 1000	30	1,887	0,282	659,1
53	70	31,5	1552	17,9	2,094	0,277	645,4
DP der Ausgangscellulose:							795

A3GW31954

A3GW31954

0047929

Patentansprüche

1. Form- bzw. Spinnmasse bestehend aus 4,99 - 25 Gew.-% Cellulose, 95 - 50 Gew.-% eines tertiären Aminoxyds, gegebenenfalls bis 25 Gew.-% Nichtlösungsmittel und bis zu 10 Gew.-% anderen Polymeren jeweils bezogen auf das Gewicht der Form- bzw. Spinnmasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Form- bzw. Spinnmasse als Zusatzstoff einzeln oder im Gemisch organische Verbindungen, die wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom besitzen, und/oder Glycerinaldehyd enthält.
2. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.
3. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an die Kohlenstoffatome 1 und 4 gebunden sind.
4. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die benachbarten Kohlenstoffatome durch eine Doppelbindung verbunden sind.
5. Form bzw. Spinnmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die andere Doppelbindung eine Carbonyldoppelbindung ist.

6. Form- bzw. Spinnmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung L(+) Ascorbinsäure ist.
7. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vier Kohlenstoffatome und die beiden konjugierten Doppelbindungen Teile eines aromatischen Ringsystems sind.
8. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Ringsystem ein Benzolkern ist.
9. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 8 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung Brenzkatechin, Pyrogallol, Gallussäure, Gallussäuremethylester, -äthylester, -propylester, -isopropylester ist.
10. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 8 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung Hydrochinon, 4(Methylamino)phenolsulfat, N-Cyclohexyl-N'(2-cyanoäthyl)-1,4 Phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-1,4 Phenylendiamin ist.
11. Form- bzw. Spinnmasse gemäß Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 0,5 Gew.-% der organischen Verbindung, bezogen auf die Lösungsmittelmenge enthält.
12. Verfahren zur Herstellung der Form- bzw. Spinnmasse nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose und gegebenenfalls das andere Polymere in einem tertiären Aminoxid, das einen Zusatz der organischen Verbindung und gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels enthält, bei Temperaturen zwischen 70 und 190°C bis zur Auflösung der Polymeren gerührt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 100 und 150°C liegt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 115 und 130°C liegt.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 12 - 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus tertiärem Aminoxid, Nichtlösungsmittel und Zusatzstoff aus dem Fällbad der Formgebung zurückgewonnen wurde.
16. Verwendung der Form- bzw. Spinnmassen gemäß Ansprüchen 1 - 11 zur Herstellung von Formkörpern wie Fäden, Folien oder Membranen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung der Form- bzw. Spinnmasse aus 4,99 - 25 Gew.-% Cellulose, 95 - 50 Gew.-% eines tertiären Aminoxids, gegebenenfalls bis 25 Gew.-% Nichtlösungsmittel und bis zu 10 Gew.-% anderen Polymeren jeweils bezogen auf das Gewicht der Form- bzw. Spinnmasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose und gegebenenfalls das andere Polymere mit einem tertiären Aminoxid, welches gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels enthält, zusammen mit organischen Verbindungen, die wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom besitzen, und/oder Glycerinaldehyd einzeln oder im Gemisch bei Temperaturen zwischen 70 und 190 °C bis zur Auflösung der Polymeren gerührt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen der organischen Verbindung an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen der organischen Verbindung an die Kohlenstoffatome 1 und 4 gebunden sind.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die benachbarten Kohlenstoffatome durch eine Doppelbindung verbunden sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die andere Doppelbindung eine Carbonyldoppelbindung ist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung L(+) Ascorbinsäure ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vier Kohlenstoffatome der organischen Verbindung und die beiden konjugierten Doppelbindungen Teile eines aromatischen Ringsystems sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Ringsystem ein Benzolkern ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung Brenzkatechin, Pyrogallol, Gallussäure, Gallussäuremethylester, -äthylester, -propylester, -isopropylester ist.
10. Verfahren nach Anspruch 8 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung Hydrochinon, 4(Methylamino)phenolsulfat, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-1,4 Phenylendiamin ist.
11. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 0,5 Gew.-% der organischen Verbindung, bezogen auf die Lösungsmittelmenge zugesetzt werden.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, Temperatur zwischen 100 und 150 °C liegt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 115 und 130 °C liegt.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus tertiärem Aminoxid, Nichtlösungsmittel und Zusatzstoff aus dem Fällbad der Formgebung zurückgewonnen wird.
15. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 - 14 erhaltenen Form- bzw. Spinnmassen zur Herstellung von Formkörpern wie Fäden, Folien oder Membranen.